

**Alkaline zinc plating bath zinc ions source - is derived from system using electrolyte liq. contg. oxide cathode and zinc anode**

**Patent Assignee: DIPSOL KK**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 57149498	A	19820916				198243	B
JP 90042919	B	19900926	JP 8134627	A	19810312	199042	

**Priority Applications (Number Kind Date):** JP 8134627 A ( 19810312)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 57149498	A		4		

**Abstract:**

JP 57149498 A

Method is described for supplying Zn ions to an alkaline Zn plating bath using an electrolytic liquid of same compsn. as that of the plating liquid, a cathode of a Fe contg. oxide low in hydrogen overvoltage and adapted not to precipitate zinc and an anode of zinc.

Zinc is precipitated by electrolysis and the resulting zinc-including solution is supplied to the plating bath for supplementing the Zn ions so that the plating bath is recirculated. The Fe oxide is represented by the general formula:  $MO.Fe_2O_3$ , M being at least 1 divalent metal selected from Mn, Mg, Ni, Fe, Co, Cu and Zn and particularly magnetite ( $Fe_3O_4$ ).

In plating zinc on the inner surface of a steel pipe, this invention uses an insoluble anode for supplying Zn ions to the plating liquid so that the plating operation is performed smoothly.

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 3543093

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—149498

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 D 21/14

識別記号

庁内整理番号  
7141—4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)9月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ アルカリ性亜鉛めつき浴へ亜鉛イオンを供給  
する方法⑮ 特 願 昭56—34627  
⑯ 出 願 昭56(1981)3月12日  
⑰ 発 明 者 高橋昭夫  
木更津市久津間2017  
⑱ 発 明 者 稲葉森久東京都中野区東中野1—59—10  
⑲ 発 明 者 五十嵐敏夫  
東京都千代田区三番町9—1 麹  
町三番町マンション708  
⑳ 出 願 人 デイツプソール株式会社  
東京都中央区京橋3丁目2番17  
号  
㉑ 代 理 人 弁理士 不破良雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アルカリ性亜鉛めつき浴へ亜鉛イオンを供給す  
る方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ性電気亜鉛めつきを行うに当り、使用めつき液と同一組成の電解液中に水素過電圧が低く、亜鉛を析出しないフェライト系酸化物よりなる陰極と、亜鉛陽極とを配置し、電解して亜鉛を溶出せしめ、生成した亜鉛溶解液を該めつき処理浴中に供給して亜鉛イオンを補給し循環せしめることを特徴とするアルカリ性亜鉛めつき浴へ亜鉛イオンを供給する方法。

(2) フェライト系酸化物よりなる陰極として、一般式  $MO \cdot Fe_2O_3$  で示される酸化物 (但し M は Mn、Mg、Ni、Fe、Co、Cu および Zn よりなる少くとも一種の2価金属を示す) を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ性亜鉛めつき浴への亜鉛イオンを供給する方法。

(3) フェライト系酸化物よりなる陰極としてマグ

ネタイト ( $Fe_3O_4$ ) を使用することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のアルカリ性亜鉛めつき浴への亜鉛イオンを供給する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

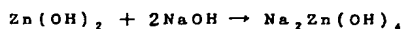
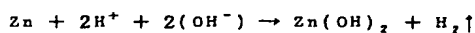
本発明はアルカリ性亜鉛めつきにおいて、めつき浴に亜鉛イオンを供給しつつめつきする方法に関するものである。

従来鋼管等の内面を亜鉛めつきする方法としては、陽極として亜鉛棒を鋼管等の内面中心部に配置して通電する方法が行なわれているが、この方法では作業の休憩などによる通電の中断又は電流量を下げることに伴い、亜鉛棒表面より不動態化皮膜と呼ばれている灰黒色の皮膜が脱落しめつき面に附着し、陰極に所謂ザラが発生する。また亜鉛棒が溶解するに従って、棒の表面積が小さくなるため電流密度の変化が大きくなり、亜鉛の溶解速度を一定に保つことが出来なくなる。さらにまた表面積が小さくなった亜鉛棒は頻繁に交換する必要があるため、作業性も著しく低下する。このような欠点があるため上記の如き鋼管等の内面の

亜鉛めつき方法は現在殆んど実施されていない。そして上記の如き方法に代つて下記の不溶性陽極を使用し、めつき液に亜鉛イオンを供給する方法が種々開発された。

(i) 鋼管内部をアルカリ性亜鉛めつきする通常方法と同様に鋼管内に鉄陽極、鋼管外に亜鉛陽極を配置し、それぞれを並列に結線して通電めつき処理する方法である。この方法では被めつき物のめつき不要面にシール等を施しめつきが附着しないようにする必要があるので不便であるばかりでなく、極間距離等の関係から亜鉛陽極の溶解性が極めて悪くなり、必要とする内面の均一電着性が著るしく悪くなる欠点がある。

(ii) アルカリ性亜鉛めつき浴中に別に亜鉛金属と水素過電圧の低い物質、例えば高炭素鋼、高温酸化鉄鋼、鋳鉄などを接触させて亜鉛と水素との電池を形成せしめ、下記の反応式により



$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$  を造り、この液をめつき浴に供給し

ことを知見した。

本発明はこの知見に基づく方法であつて、アルカリ性電気亜鉛めつきを行うに当り、使用めつき液と同一組成の電解液中に水素過電圧が低く、亜鉛を析出しないフェライト系酸化物よりなる陰極と、亜鉛陽極とを配置し電解して亜鉛を溶出せしめ、生成した亜鉛溶解液を該めつき処理浴中に供給して亜鉛イオンを補給し循環せしめることを特徴とするアルカリ性亜鉛めつき浴への亜鉛イオンを供給する方法である。

本発明において電解槽の陰極に使用するフェライト系酸化物としては一般式  $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  で示される酸化物であつて、M は Mn、Mg、Ni、Fe、Co、Cu、Zn などの2価の金属を示す。このうち代表的のものはマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或は  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) である。その他鉄系素材の表面を高温処理してフェライト系物質を生成せしめた焼入鋼、鋳鉄なども使用される。

本発明においてフェライト系酸化物を陰極として使用する場合はすべての電流密度において亜鉛

て亜鉛イオンを補給する方法である。この方法では  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$  の生成速度が遅いことと、水素—亜鉛電池の起電力が接触している酸化物の表面より発生する水素で還元されるに従つて変動し一定の  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$  の生成速度が得られない欠点がある。

(iii) アルカリ性亜鉛めつき浴中に酸化亜鉛又は水酸化亜鉛を苛性アルカリに溶解させて亜鉛イオンを供給する方法である。この方法ではめつき浴中の苛性アルカリが逐次増加し、めつき浴の組成を安定せしめることが困難である。

本発明者等はこれらの方法の欠陥を解決し、新しい亜鉛イオンの供給方法を求めんとし鋭意研究を重ねた結果、アルカリ性亜鉛めつき浴と同じ組成の電解液に水素過電圧が低く、水素を発生するが亜鉛を析出しないフェライト系酸化物よりなる陰極と亜鉛陽極とを配置して電解し亜鉛を溶出せしめ、この亜鉛溶解液をめつき液に供給して亜鉛イオンを補給しめつき液を循環せしめることにより長期間支障なく亜鉛めつきすることができる

は全く析出せず、長時間亜鉛イオンを供給することができる。

しかしながらフェライト系物質は電導性が劣るため、高電流密度 ( $30 \text{ A/dm}^2$  以上) 作業は発熱が多くなり、冷却を必要とするようになるため避けることが好ましい。

今Mがニッケル金属の場合のフェライトカソードを使用した場合の浴中のZn濃度と通電量との関係を示せば、第1図の如くである。電解条件は次の如くである。

液量 4 ℓ (建浴液組成:  $\text{NaOH}$  120 g/ℓ、金属Zn 0 g/ℓ)

電解条件 Zn陽極:  $1.5 \text{ dm}^2$  (表面積)  
フェライト陰極(T.D.K.製)  $0.3 \text{ dm}^2$

電流 3 A

陽極電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$

陰極電流密度  $10 \text{ A/dm}^2$

この実験において陽極より亜鉛は96～100%の電流効率で溶解し、また亜鉛濃度の上昇率が示すようにフェライト陰極には亜鉛の析出は全く見

られず、亜鉛の電流効率は0%に近かつた。

第2図は本発明の原理を示す図面であり、第3図および第4図は本発明を実施する態様を示す説明図であつて、このうち第3図は1槽中で亜鉛めつきしつゝ、不足した亜鉛イオンを供給するようにした場合であり、第4図は1槽中で造つた電解した亜鉛イオン溶液を次の亜鉛めつき槽に入れ、亜鉛めつき槽から排出した液を亜鉛イオン製造槽に循環するようにした場合である。

図2～4において1は被めつき物、2は不溶性陽極、3は亜鉛不析出性陰極、4は亜鉛イオン供給用亜鉛陽極、5はめつき用電源、6は亜鉛イオン供給用電源、7はめつき浴と電解浴とを循環する攪拌翼、8はめつき槽、9は亜鉛イオン供給用電解槽、10は液流用隔壁、11は循環用ポンプである。

本発明を使用して鋼管の内面めつきを行う場合には、まずめつきすべき陰極の全表面積と陰極電流密度とを決定し、亜鉛の析出速度を概算する。次に亜鉛の析出速度に見合う陽極亜鉛の電流密度

陰極電流密度  $3 \text{ A/dm}^2$

不溶性陽極電流密度  $57 \text{ A/dm}^2$

浴 温  $25 \pm 2^\circ\text{C}$

で光沢剤を一定の外観を保持させるため  $14.2 \text{ g/100AH}$  の割合で補給しつゝ、30分毎にめつきしたところ亜鉛の析出速度は  $234 \text{ g/AH}$  であつた、

一方電解槽側

亜鉛イオン供給のため

フェライト陰極電流密度  $21 \text{ A/dm}^2$

亜鉛陽極電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$

で電解を行つたところ、亜鉛イオンの溶解速度は  $240 \text{ g/AH}$  であつた。

そしてめつき期間中の浴の亜鉛濃度と通電量との関係は第5図の如くであつて、 $50 \text{ AH/l}$  ( $1000 \text{ AH}$ ) まで連続めつきを行つたところ浴中の亜鉛イオン濃度はほぼ  $10 \text{ g/l}$  に保持することができた。まためつき速度、めつき皮膜の外観も建浴当初と変化がなかつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は建浴液中に亜鉛陽極とフェライト陰極

と表面積を決定する。不溶性陽極はめつき陰極面に対して等距離になるように設置する。フェライト陰極は亜鉛陽極に対して均等に配置し発熱を考慮し、電流密度を決定する。このようにしてめつき装置を設計し、亜鉛溶解電流の微調整によりめつき浴中の亜鉛濃度を長時間一定に保つことができる。

以上は主として鋼管の内面を亜鉛めつきする場合について説明したが、本発明はその他の形状の被めつき物にめつきする場合にも適用される。

#### 実施例

第3図に示す如き鋼管内面に亜鉛を連続めつきする槽を使用し、

建浴めつき液組成  $\text{Zn} \quad 10 \text{ g/l}$

$\text{NaOH} \quad 120 \text{ g/l}$

光沢剤  $600$

(但し光沢剤はドイツソールン製 NZ-65 を使用した。)

のめつき液  $20 \text{ l}$  を縦  $150 \text{ mm}$  × 深さ  $400 \text{ mm}$  のめつき槽に入れてめつきした。

めつき槽側

を入れ通電した場合の浴中の亜鉛濃度と通電量との関係を示す。

第2図は本発明の原理の説明図であり、また第3～4図は本発明の実施の態様を示す簡略図であつて、第3図は1槽中にめつき槽と電解槽とを存在せしめた場合を示し、第4図は第1槽のめつき液と第2槽の亜鉛電解溶解液とが循環するようにした場合を示す。

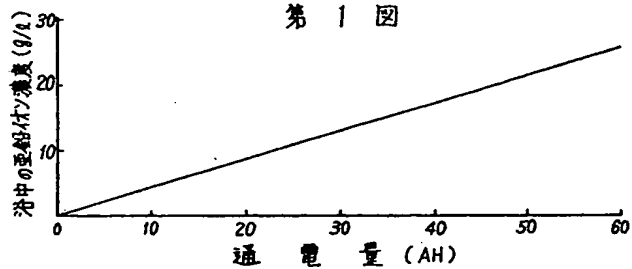
次に第5図は第3図に示す槽を使用してめつきした場合における浴中亜鉛イオン濃度と通電量との関係を示す図面である。

第2～4図において1……被めつき物、2……不溶性陽極、3……亜鉛不析出性陰極、4……亜鉛イオン供給用亜鉛陽極、5……めつき用電源、6……亜鉛イオン供給用電源、7……攪拌翼、8……めつき槽、9……亜鉛イオン供給用電解槽、10……液流用隔壁、11……循環ポンプである。

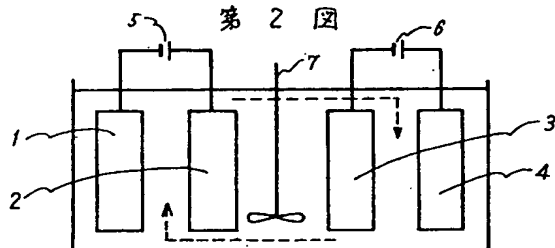
代理人 不破 良 雄



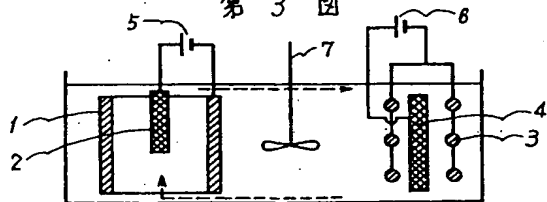
第 1 図



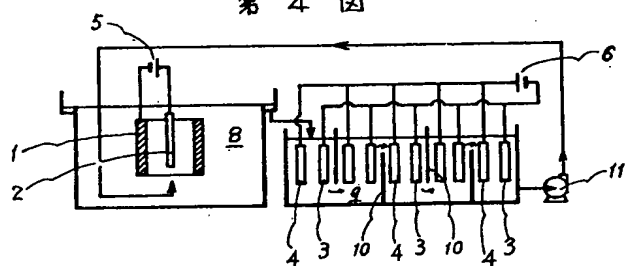
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

